

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-339090  
(P2002-339090A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002. 11. 27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 2 5 B 1/24		C 2 5 B 1/24	A 4 G 0 6 8
B 0 1 J 7/00		B 0 1 J 7/00	Z 4 K 0 1 1
C 2 5 B 9/00		C 2 5 B 11/04	Z 4 K 0 2 1
11/04		15/00	3 0 2 Z
15/00	3 0 2	9/00	Z
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 13 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-107908(P2001-107908)

(22) 出願日 平成13年4月6日 (2001. 4. 6)

(31) 優先権主張番号 特願2000-111929(P2000-111929)

(32) 優先日 平成12年4月7日 (2000. 4. 7)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2001-74043(P2001-74043)

(32) 優先日 平成13年3月15日 (2001. 3. 15)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000222842

東洋炭素株式会社

大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号

(72) 発明者 東城 哲朗

香川県三豊郡大野原町中姫2181-2 東洋炭素株式会社内

(72) 発明者 平岩 次郎

香川県三豊郡大野原町中姫2181-2 東洋炭素株式会社内

(74) 代理人 100089196

弁理士 梶 良之 (外1名)

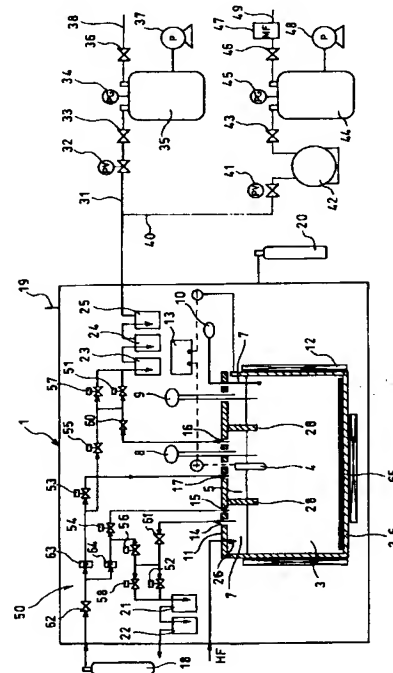
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素ガス発生装置

(57) 【要約】

【課題】 高純度のフッ素ガスを安定的に発生させることのできるフッ素ガス発生装置を提供する。

【解決手段】 フッ化水素を含む混合溶融塩を電気分解して高純度のフッ素ガスを生成するためのフッ素ガス発生装置であって、隔壁28によって陽極室5と陰極室7に分離された電解槽と、前記陽極室5と前記陰極室7にそれぞれガスを供給し、前記陽極室5及び前記陰極室7内を所定の圧力に維持する圧力維持手段50を備えたものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フッ化水素を含む混合溶融塩を電気分解して高純度のフッ素ガスを生成するためのフッ素ガス発生装置であって、隔壁によって陽極室と陰極室に分離された電解槽と、前記陽極室と前記陰極室にそれぞれガスを供給し、前記陽極室及び前記陰極室内を所定の圧力に維持する圧力維持手段を備えたフッ素ガス発生装置。

【請求項 2】 フッ化水素を含む混合溶融塩を電気分解して高純度のフッ素ガスを生成するためのフッ素ガス発生装置であって、隔壁によって陽極室と陰極室に分離された電解槽と、前記陽極室と前記陰極室にそれぞれガスを供給し、前記陽極室及び前記陰極室内を所定の圧力に維持する圧力維持手段と、前記電解槽を収納し、雰囲気制御が可能なキャビネットと、前記キャビネット内に収納され、前記電解槽から発生するフッ素ガス中のパーティクルを除去するフィルターを備えたフッ素ガス発生装置。

【請求項 3】 前記電解槽の前記陽極室及び前記陰極室の少なくとも一方に、溶融塩の液面変動の上限レベル及び下限レベルを検知する液面検知手段が備えられている請求項 1 又は 2 に記載のフッ素ガス発生装置。

【請求項 4】 前記圧力維持手段は、前記液面検知手段の検知結果によって開閉し、前記陽極室及び前記陰極室内へのガスの供給又は排気を行う電磁弁が備えられている請求項 3 に記載のフッ素ガス発生装置。

【請求項 5】 前記フッ化水素を含む混合溶融塩が、 $KF-HF$  系であり、前記フッ化水素を含む混合溶融塩の温度調整を行う温度調整手段が備えられている請求項 1 又は 2 に記載のフッ素ガス発生装置。

【請求項 6】 前記圧力維持手段により供給されるガスが、希ガスである請求項 1 又は 2 に記載のフッ素ガス発生装置。

【請求項 7】 前記陽極室及び前記陰極室に配置される陽極及び陰極がニッケルである請求項 1 又は 2 に記載のフッ素ガス発生装置。

【請求項 8】 前記電解槽が、金属で形成されている請求項 1 又は 2 に記載のフッ素ガス発生装置。

【請求項 9】 前記電解槽が円筒状である請求項 1 又は 2 に記載のフッ素ガス発生装置。

【請求項 10】 前記電解槽が陰極となる請求項 8 又は 9 に記載のフッ素ガス発生装置。

【請求項 11】 前記電解槽がフッ素ガスに対して耐食性を有する樹脂で形成された請求項 1 又は 2 に記載のフッ素ガス発生装置。

【請求項 12】 前記電解槽が角筒状である請求項 11 に記載のフッ素ガス発生装置。

【請求項 13】 前記電解槽の少なくとも側面の一面が開閉自在に螺合されている請求項 12 に記載のフッ素ガス発生装置。

【請求項 14】 前記電解槽は、側面の少なくとも一面

が透明な樹脂で形成され、残りの面がフッ素系樹脂で形成された請求項 12 に記載のフッ素ガス発生装置。

【請求項 15】 前記フィルターを通過したガスを加圧若しくは減圧するガスラインが配設され、前記ガスラインに加圧若しくは減圧装置及び貯蔵手段が設けられている請求項 2 に記載のフッ素ガス発生装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フッ素ガス発生装置に関し、特に半導体等の製造工程に使用される不純物の極めて少ない高純度フッ素ガスを生成するフッ素ガス発生装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、フッ素ガスは、例えば半導体製造分野においては欠くことのできない基幹ガスである。そして、それ自体で用いられる場合もあるが、特にフッ素ガスを基にして三フッ化窒素ガス（以下、 $NF_3$  ガスという。）等を合成し、これを半導体のクリーニングガスやドライエッチング用ガスとしたものは急速に需要が伸びている。また、フッ化ネオンガス（以下、 $NeF$  ガスという。）、フッ化アルゴンガス（以下、 $ArF$  ガスという。）、フッ化クリプトンガス（以下、 $KrF$  ガスという。）等は半導体集積回路のパターニングの際に用いられるエキシマレーザー発振用ガスであり、その原料には希ガスとフッ素ガスの混合ガスが多用されている。

【0003】 半導体等の製造に使用されるフッ素ガスや  $NF_3$  ガスは不純物の少ない高純度のガスが要求される。また半導体等の製造現場ではフッ素ガスを充填したガスボンベから必要量のガスを取り出して使用している。このためガスボンベの保管場所、ガスの安全性確保や純度維持等の管理が大変重要である。さらに  $NF_3$  ガスは最近になって需要が急増しているため供給面に問題があり、ある程度の在庫を抱えなければならないという問題もある。これらを考慮すると、高圧のフッ素ガスを扱うよりも、オンデマンド、オンサイトのフッ素ガス発生装置を使用する場所に設置するのが好ましい。

【0004】 通常、フッ素ガスは図 9 に示すような電解槽によって生成されている。電解槽本体 201 の材質は通常、 $Ni$ 、モネル、炭素鋼等が使用されている。さらに、槽底には発生した水素ガスとフッ素ガスが混ざるのを防止するためにポリテトラフルオロエチレン等からなる底板 212 が付設されている。電解槽本体 201 中には、フッ化カリウム-フッ化水素系（以下、 $KF-HF$  系という。）の混合溶融塩が電解浴 202 として満たされている。そして、モネル等により形成されているスカート 209 によって、陽極室 210 と陰極室 211 に分離されている。この陽極室 210 に収納された炭素またはニッケル（以下、 $Ni$  という。）陽極 203 と、陰極室 211 に収納された  $Ni$  陰極 204 の間に電圧を印加

し、電解することによりフッ素ガスは生成されている。なお、生成されたフッ素ガスは、発生口208から排出され、陰極側で発生する水素ガスは、水素ガス排出口207から排出される。ところが電解時に発生する四フッ化炭素ガス（以下、 $\text{CF}_4$ ガスという。）や電解浴より蒸発するフッ化水素ガス（以下、 $\text{HF}$ ガスという。）等の混入により純度の高いフッ素ガスは得られにくいという問題があった。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は高純度のフッ素ガスを安定的に発生させることのできるフッ素ガス発生装置を提供することを目的とする。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための本発明の請求項1に記載のフッ素ガス発生装置は、フッ化水素を含む混合溶融塩を電気分解して高純度のフッ素ガスを生成するためのフッ素ガス発生装置であって、隔壁によって陽極室と陰極室に分離された電解槽と、前記陽極室と前記陰極室にそれぞれガスを供給し、前記陽極室及び前記陰極室内を所定の圧力に維持する圧力維持手段を備えたものである。この構成によると、圧力維持手段によって、陽極室及び陰極室内が常に一定の圧力に維持される。このため、フッ素ガスにキャリアガスである希ガスを導入し、素早く所定のフッ素濃度と流量を実現することができ、特に電解槽立ち上げ時から迅速にガスを使用しうる状態にすることができる。また、陽極室及び陰極室内が所定の圧力に維持されているため、外部からの空気等の浸入を防止することができ、高純度のフッ素ガスを安定して発生させることができる。なお、本発明でいうところの所定の圧力に維持するとは、外部の環境との差圧がない状態（例えば、大気圧下での使用）も含むものとする。

【0007】請求項2に記載のフッ素ガス発生装置は、フッ化水素を含む混合溶融塩を電気分解して高純度のフッ素ガスを生成するためのフッ素ガス発生装置であって、隔壁によって陽極室と陰極室に分離された電解槽と、前記陽極室と前記陰極室にそれぞれガスを供給し、前記陽極室及び前記陰極室内を所定の圧力に維持する圧力維持手段と、前記電解槽を収納し、雰囲気制御が可能なキャビネットと、前記キャビネット内に収納され、前記電解槽から発生するフッ素ガス中のパーティクルを除去するフィルターを備えたものである。この構成によると、電解槽の周囲の雰囲気制御が可能となり、電解槽内への二酸化炭素ガス等の侵入を確実に防止することができる。これにより、フッ素ガスと二酸化炭素ガスの反応により生成する $\text{CF}_4$ ガスの生成を抑制することができ、高純度のフッ素ガスを得ることができる。また、もし電解槽からフッ素ガスのガス漏れが発生した場合でも、外部に漏れ出す心配がない。また、電解中に電解浴から飛沫同伴により発生するパーティクルをフィルター

によって確実に除去することができる。ここで、フィルターは、フッ素ガスに対して耐食性を有しているものが好ましく、例えば、焼結モノル、焼結ハステロイ等を使用することができる。また、電解槽を収納するキャビネットは、フッ素ガスに対して耐食性を有しているものが好ましく、例えば、炭素鋼等の金属や、塩化ビニル等によって形成されていることが好ましい。

【0008】請求項3に記載のフッ素ガス発生装置は、請求項1又は2において、前記電解槽の前記陽極室及び前記陰極室の少なくとも一方に、溶融塩の液面変動の上限レベル及び下限レベルを検知する液面検知手段が備えられているものである。この構成によると、電解槽内が目視できない状態であっても、電解槽内に收容されている電解浴の液面高さを把握することができる。このため、電解浴の高さを常に一定レベルに保つことができ、電解浴の逆流等を防ぐことができる。また、この液面検知手段と電極の電源制御手段とを連動させることで、電解浴の液面レベルに異常があった時には電解を休止できる。

【0009】請求項4に記載のフッ素ガス発生装置は、請求項3において、前記圧力維持手段は、前記液面検知手段の検知結果によって開閉し、前記陽極室及び前記陰極室内へのガスの供給又は排気を行う電磁弁が備えられているものである。この構成によると、電解浴の液面高さによって、陽極室及び／又は陰極室内へのガスの供給又は排気を検知手段の検知結果によって自動的に行うことができる。このため、電解浴の液面高さを常に一定に保つことが可能となり、安定したフッ素ガスの発生が可能となる。

【0010】請求項5に記載のフッ素ガス発生装置は、請求項1又は2において、前記フッ化水素を含む混合溶融塩が、 $\text{KF}-\text{HF}$ 系であり、前記フッ化水素を含む混合溶融塩の温度調整を行う温度調整手段が備えられているものである。この構成によると、電解中の電解槽内の混合溶融塩の温度を常に一定温度に維持することができる。このため、効率よくフッ素ガスを生成することができる。

【0011】請求項6に記載のフッ素ガス発生装置は、請求項1又は2において、前記圧力維持手段により供給されるガスが、希ガスであるものである。この構成によると、発生したガスを例えば、ネオンガス（ $\text{Ne}$ ガス）、アルゴンガス（ $\text{Ar}$ ガス）、クリプトンガス（ $\text{Kr}$ ガス）等のガスによって希釈することで、任意の混合比の混合ガスとして半導体集積回路のパターニングの際に用いられるエキシマレーザー発振用ガスとして使用することができる。

【0012】請求項7に記載のフッ素ガス発生装置は、請求項1又は2において、前記陽極室及び前記陰極室に配置される陽極及び陰極が $\text{Ni}$ であるものである。この構成によると、 $\text{Ni}$ 陽極を使用するので、炭素電極を用

いて電解を行った場合に生じる炭素粒子の脱落がない。これによって、炭素と、フッ素ガスとの反応により生ずる $\text{CF}_4$ の混入がなくなり、高純度のフッ素ガスを生成することができる。また、炭素電極特有の分極現象である陽極効果の発生も防ぐことができる。さらに、陰極にも $\text{Ni}$ を用いると、 $\text{Ni}$ 表面に生成した水素化物や酸化物により表面エネルギーが鉄陰極に比べて減少し、発生する水素ガスの気泡が大きくなり、フッ素ガスとの混合を防止できる。また、陽極と陰極間の距離を近づけることが可能となり、電解槽を小型化することが可能となる。

【0013】請求項8に記載のフッ素ガス発生装置は、請求項1又は2において、前記電解槽が、金属で形成されているものである。この構成によると、電解槽本体及び継手に強度が高く、気密性の高い $\text{Ni}$ 、モネル、純鉄、ステンレス鋼等の金属を使用するので、電解槽からのガス漏れ等を防止することができる。

【0014】請求項9に記載のフッ素ガス発生装置は、請求項1又は2において、前記電解槽が円筒状であるものである。この構成によると、温度調整手段によって、電解槽を全周より均一に加熱することができる。また、電極配置が同心円状であるため、電解槽内の電流分布が一様となり、安定な電解が可能となる。

【0015】請求項10に記載のフッ素ガス発生装置は、請求項8又は9において、前記電解槽が陰極となるものである。この構成によると、電解槽を陰極とすることができるため、陰極を別に設ける必要がないので、電解槽を小型化することができる。これによって、任意の場所にフッ素ガス発生装置を設置することが可能となる。このため、例えば、半導体製造工程における製造ライン上等の必要な場所、即ち、オンサイトに設置できるようになる。

【0016】請求項11に記載のフッ素ガス発生装置は、請求項1又は2において、前記電解槽がフッ素ガスに対して耐食性を有する樹脂で形成されたものである。この構成によると、電解槽が耐食性を有する樹脂で形成されているため、生成するフッ素ガスによって電解槽が腐食しにくくなる。特に、フッ素ガスの発生量が少ない場合は、電解槽はほとんど腐食しない。ここで、電解槽構造材としてはフッ素ガスに対して耐食性を有するポリテトラフルオロエチレン樹脂等のフッ素系樹脂やテトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、トリメチルペンテン等の樹脂を使用することができる。

【0017】請求項12に記載のフッ素ガス発生装置は、請求項11において、前記電解槽が角筒状であるものである。この構成によると、電解槽を樹脂で形成した場合であっても、機械的強度を高くすることができる。

【0018】請求項13に記載のフッ素ガス発生装置は、請求項12において、前記電解槽の少なくとも側面

の一面が開閉自在に螺合されているものである。この構成によると、電極や電解槽内の混合溶融塩や、電極等の交換を容易に行うことができる。また、側面の一面を螺合することで、密閉性を向上させることができるとともに、電解槽の強度を高めることが可能となる。

【0019】請求項14に記載のフッ素ガス発生装置は、請求項12において、前記電解槽は、側面の少なくとも一面が透明な樹脂で形成され、残りの面がフッ素系樹脂で形成されたものである。この構成によると、電解中に、電解槽内を目視することが可能となり、電極に $\text{Ni}$ を用いた電解槽であっても、電解時に電極から発生するスラッジの量を確認することができる。また、電解時の電解浴の液面レベルを目視することが可能となり、液面検知手段による液面レベルの管理とともに液面レベルを確実に把握することが可能となる。

【0020】請求項15に記載のフッ素ガス発生装置は、請求項2において、前記フィルターを通過したガスを加圧若しくは減圧するガスラインが配設され、前記ガスラインに、加圧若しくは減圧装置及び貯蔵手段が設けられているものである。この構成によると、フッ素ガスを適宜、所定の圧力とすることが可能となり、また、付設した圧力調整弁により反応系の圧力変動により生ずる電解浴の液面を変動させることを防止するので、必要量を安定的に供給することが可能となる。

#### 【0021】

【発明の実施の形態】以下、図1に基づいて本発明の実施形態の一例を説明する。図1において、1は雰囲気制御可能なキャビネット、2は電解槽、3は $\text{KF}-\text{HF}$ 系混合溶融塩からなる電解浴、4は $\text{Ni}$ 陽極、5は陽極室、7は陰極室、8は圧力変動による陽極室5の液面レベル異常を検知する液面検知手段であるレベルプローブ、9は圧力変動による陰極室7の液面レベル異常を検知する液面検知手段であるレベルプローブ、10は電解浴の温度検出手段、20はキャビネット1内の雰囲気制御を行うポンプ、21は陰極から発生する水素ガスを一旦貯めるブランク塔、22は水素ガスから $\text{HF}$ を除くため $\text{NaF}$ 等を充填した $\text{HF}$ 吸収塔、23は陽極から発生するフッ素ガスを一旦貯めるブランク塔、24はフッ素ガスから $\text{HF}$ を除くための $\text{NaF}$ 等を充填した $\text{HF}$ 吸収塔、25はフッ素ガスに含まれるパーティクルを除去する焼結モネルや焼結ハステロイ等からなるフィルターを備えたフィルター塔である。そして、キャビネット1には、フィルター塔25を通過したガスを加圧若しくは減圧するガスライン31、40が配設されている。

【0022】電解槽2は、 $\text{Ni}$ 、モネル、純鉄、ステンレス鋼等の金属で形成され、円筒状に一体に形成されている。電解槽2は、 $\text{Ni}$ またはモネルからなる隔壁28によって、陽極室5及び陰極室7とに分離されている。陽極室5には、 $\text{Ni}$ からなる陽極4が配置されている。そして、電解槽2自身が陰極6となる。そのため、陰極

から発生する水素ガスと、陽極より発生するフッ素ガスの混合を防止するためにポリテトラフルオロエチレン等からなる底板65を付設する。陽極4と隔壁28との距離及び隔壁28と電解槽2の側壁との距離は略同じとすることが好ましい。これによって、複極化により生ずる隔壁28の溶解を生じにくくでき、電解槽2の寿命の延命効果を得ることができる。陽極4及び陰極6となる電解槽2は、それぞれを通電するために電源13に接続されている。電解槽2の上蓋11には、陽極室5及び陰極室7内を加圧する圧力維持手段である加圧ボンベ18からのパージガス出入口15、17と、陽極室5から発生するフッ素ガスの発生口16と、陰極室7から発生する水素ガスの発生口14とが設けられている。また、電解槽2は、電解槽2内を加熱する温度調整手段が設けられている。温度調整手段は、電解槽2本体の周囲に密着して設けられているヒーター12と、そのヒーター12に接続され、キャビネット1の外に設置されている一般的なPID制御が可能な温度制御器(図示省略)と、陽極室5または陰極室7のいずれか一方に設けられている熱電対等の温度検出手段10と、から構成され、電解槽2内の温度制御をしている。なお、ヒーター12の周りには図示していないが断熱材が設けられている。ヒーター12は、リボンタイプのもや、ニクロム線等、その形態は特に限定されないが、電解槽2の全周を覆うような形状であることが好ましい。

【0023】陽極4には、Niが用いられている。陽極4にNiを用いることで、発生するフッ素ガス中へのCF<sub>4</sub>ガスの混入が防止できる上に、陽極効果の発生もない。また、電解槽2がNi、モネル、純鉄、ステンレス鋼等の金属で形成されているため、電解槽2が陰極6となり、陰極を別に設ける必要がないので、電解槽2本体の大きさを小型化することができる。

【0024】また、陽極室5及び陰極室7には、それぞれ、長短一對のレベルプローブ8、9が設けられており、これによって、電解浴3の液面レベルを検知している。このレベルプローブ8、9は、図示していない電力制御器に接続し、液面レベルの変動が許容される上限または下限で電解を休止できる。なお、これら、長短一對のレベルプローブ8、9は、陽極室5及び陰極室7の両室に設けられていることが好ましいが、いずれか一方の室に設けられていても良い。

【0025】陽極室5及び陰極室7内の圧力を一定以上に維持する圧力維持手段50は、加圧ボンベ18からのガスを、レベルプローブ8、9による検知結果によって開閉して、電解槽2内へ供給又は排気を行う電磁弁51、52、53、54、55、56、57、58と、該圧力維持手段50のガスラインの開閉を行う手動弁60、61、62と、ガスライン内を通過するガス流量を予め所定の流量に設定することができる流量計63、64とで構成されている。この圧力維持手段によって、陽

極室5及び陰極室7内の圧力は、大気圧よりも常に0.01MPa以上高い圧力に維持される。これによって、電解されて生成されるフッ素ガスや水素ガスは、電解槽2内から押し出されるようにしてそれぞれの発生口16、14から放出される。このように、圧力維持手段は、陽極室5及び陰極室7内の圧力を一定以上に維持することで、電解されて生成されるガスを電解槽2から放出するとともに、電解槽2内の圧力を大気圧よりもやや高めに維持することで、電解槽2内への外気の侵入を防止している。

【0026】また、加圧ボンベ18に用いられるガスとしては、不活性のガスであれば特に限定されない。例えば、Arガス、Neガス、Krガス、Xeガス等の希ガスのうち1種類以上を用いると、フッ素ガスとこれら希ガスとの混合ガスを容易に任意の混合比で得ることができる。これによって、例えば、半導体製造分野における集積回路のパターニング用のエキシマレーザ発振用線源として用いることが可能となり、半導体製造分野の製造ライン上に本発明に係るフッ素ガス発生装置を配置することで、オンサイトで、フッ素ガスを必要時に適宜供給することができるようになる。

【0027】ブランク塔21、23は、電解時に陽極室5や陰極室7から各々放出されるフッ素ガスや水素ガスに含まれる電解浴3の飛沫を除去する。そのため、フッ素ガス及びHFに対して耐食性を有する材料で形成されていることが好ましく、例えば、ステンレス鋼、モネル、Ni、フッ素系樹脂等が例示できる。

【0028】吸収塔22、24は、内部にNaFが収容されており、放出されてくるフッ素ガスまたは水素ガス中に含まれるHFを除去する。この吸収塔22、24も、ブランク塔21、23同様に、フッ素ガス及びHFに対して耐食性を有する材料で形成されていることが好ましく、例えば、ステンレス鋼、モネル、Ni、フッ素系樹脂等が例示できる。

【0029】フィルター塔25は、吸収塔24の下流側に配設され、内部には焼結モネル若しくは焼結ハステロイからなるフィルターが設けられている。このフィルターを通過させることで、陽極室5から放出されてくるフッ素ガスに含まれる電解浴3とNiや鉄の錯体からなるパーティクルを除去することができる。

【0030】これらを収納し、雰囲気制御が可能なキャビネット1は、フッ素ガスと反応しない材料で形成されていることが好ましい。例えば、ステンレス鋼等の金属や、塩化ビニル等の樹脂を使用することができる。このキャビネット1は、キャビネット1内の雰囲気制御ができるように、雰囲気制御用ボンベ20と、排気口19を有している。これによって、キャビネット1内の雰囲気を制御でき、高純度のフッ素ガスを生成することができる。なお、キャビネット1は、半導体製造工場等で使用されているガスボンベ用キャビネットに内蔵することも

できる。

【0031】このキャビネット1に配設された加圧ライン40には、圧力調整弁41、加圧器42、貯蔵手段となるバッファタンク44、圧力計45、流量調節機能付き流量計（以下、マスフローという。）47及び真空ポンプ48が設けられている。電解槽2から発生したガスは加圧器42で加圧される。この時圧力調整弁41は電解槽2内が減圧になることを防止する。バッファタンク44は、圧力計45と弁43、46、マスフロー47でガスの出入りを制御する。そしてフッ素ガスを使用する際は出口49から取り出す。

【0032】また、減圧ライン31には、圧力調整弁32、減圧下の貯蔵手段となる、バッファタンク35、圧力計34及び真空ポンプ37等が設けられている。バッファタンク35は真空ポンプ37で圧力制御し、圧力計34と弁33または36で調圧され、フッ素ガスの出入りを制御する。圧力調整弁32は電解槽2内が減圧になることを防止する。そしてフッ素ガスを使用する際には出口38から取り出す。このように、本発明では電解によって発生したフッ素ガスを貯蔵する手段を設けており、これによって必要なときに所望量のフッ素ガスを提供することができ、半導体製造設備の製造ラインに配設することが可能となるオンラインのフッ素ガス発生装置となる。なお、これら減圧ライン31または加圧ライン40は適宜配設することが可能であり、本発明にかかるフッ素ガス発生装置は、これらに限定されるものではない。ここで、加圧器42、圧力調整弁41、32、バッファタンク35、44等のラインを構成する部品は、フッ素ガスに対して耐食性を有する材料によって形成されているものが好ましい。加圧器42、圧力調整弁41、32はNiが好ましく、バッファタンク35、44及びラインはステンレス鋼が好適に用いられる。これによって、フッ素ガスによる腐食等を防止することができる。

【0033】次に、図2乃至図6を参照しつつ、フッ素ガスの発生時の電解槽2内の状態及び、圧力維持手段50の動作について説明する。なお、以下の図において、黒く塗りつぶしている弁は、弁が開きガスが流れている状態を示し、白抜きの弁は、弁が閉じてガスが流れていない状態を示す。

【0034】図2は、正常に電解している時の電解槽2内の電解浴3の状態と、圧力維持手段50における各バルブの開閉状態を示した図である。図2において、黒く塗りつぶした電磁弁51、52、53、54と、手動弁60、61、62及び流量計63、64が開いた状態を示し、このライン上で、ガスが流れていることを示している。ガスは、流量計63、64によって、流量が調整され、所定量のキャリアガスに同伴されてガスラインを流れる。また、図2に示すように、電解が正常に行われている状態では、電解槽2内の陽極室5及び陰極室7内の電解浴3の高さは同じレベルとなる。

【0035】電解中に、例えば電解浴3の飛沫等の蓄積によるフッ素ガスラインの閉塞等により、陽極室5において、陽極室5内での圧力が高くなった状態、或いは、陰極室7の圧力が低くなることによって、陽極室5の電解浴3Aのレベルが陰極室7の電解浴3Bのレベルよりも低くなった場合、陽極室5及び陰極室7に設けられたレベルプローブ8、9によって、液面レベル3A、3Bの異常が検知される。

【0036】そうすると、レベルプローブ8または9からの信号により、図3に示すように、各電磁弁51、52、53、54、55、56、57、58を制御する制御手段（図示省略）によって、電磁弁51、52、53、54が閉じ、ガスの流れが止められる。これと同時に、制御手段からの信号によって電解の電源13も休止し、電解が中断する。

【0037】電解が中断すると、出口部分の電磁弁57が短時間開かれ、陽極室5内のフッ素ガスが電解槽2の上蓋11に設けられているフッ素ガス発生口16から放出される。これと同時に、電磁弁56も短時間開かれて、陰極室7内にパージガスが水素ガス発生口14を経由して導入される。この状態を図4に示す。これによって、電解浴3の陽極室5及び陰極室7の液面レベルが同じに戻れば、電磁弁56、57は閉じられ、電磁弁51、52、53、54が開かれ（図2参照）、電解が再開される。

【0038】また、電解中に、電解浴3の飛沫等の蓄積による水素ガスラインの閉塞等により、陰極室7内の圧力が高くなり、或いは陽極室5の圧力が低くなり、電解浴3の液面レベルが、陰極室7より陽極室5の方が高くなった場合は、レベルプローブ8、9によって、電解浴3Aまたは3Bの液面レベル異常が検知される。

【0039】そうすると、このレベルプローブ8、9からの信号によって、図5に示すように、電磁弁51、52、53、54が閉じられてガスライン内のガスの流れが止められる。これと同時に、制御手段からの信号によって電解の電源13も停止し、電解が休止する。

【0040】引き続き図6に示すように、電磁弁58が短時間開かれ、陰極室7内の水素ガスが電解槽2の上蓋11に設けられている水素ガス発生口14から放出される。これと同時に、電磁弁55も短時間開かれて、陽極室5内にフッ素ガス発生口16を経由してパージガスが導入される。これによって、電解浴3の陽極室5及び陰極室7の液面レベルが同じに戻れば、電磁弁55、58は閉じられ、電磁弁51、52、53、54が開かれ（図2参照）、電解が再開される。

【0041】以上のようにして、電磁弁51、52、53、54、55、56、57、58が、陽極室5及び陰極室7に設けられたレベルプローブ8、9の液面検知信号によって、適宜開閉され、電解浴3の液面レベルが常にレベルプローブ8、9の上限と下限の間の一定範囲内



となるように制御される。このため、安定した電解が行われ、フッ素ガスの安定した供給が可能となる。

【0042】次に、本実施形態例に係るフッ素ガス発生装置によるフッ素ガスの生成方法について説明する。

【0043】先ず、ステンレス鋼等の金属を図1に示すような円筒状に加工し、電解槽2とする。また、ガス発生口14、16及びパージガス出入口15、17、HF導入口26を設けて上蓋11とする。この上蓋11の電解槽2側には、中央部に電解槽2内を陽極室5と陰極室7とに分離する隔壁28を形成する。この隔壁28は、上蓋11と一体に形成してもよいし、後で溶接等によって組み付けるようにしてもよい。そして、上蓋11には、中央部にNi陽極4を取り付ける。また、陽極室5及び陰極室7には、液面レベルを検知する長短一對のレベルプローブ8、9を取り付ける。さらに、陰極室には、電解浴3の温度管理用の熱電対10を取り付ける。そして、加熱、溶融して電解浴3となる粉体状の酸性フッ化カリウム(KF・HF)を充填する。次に、上蓋11と電解槽2との間にシール材を挟み込んで、螺合等によって電解槽2を上蓋11によって密封する。そして、HF供給ラインを約40℃に加熱し、所定量の気体状の無水フッ化水素をHF導入口26から先に充填されたKF・HFにバブリングすることにより溶融KF・2HF浴が得られる。さらに、ヒーター12や断熱材、加圧または減圧手段等のガスライン50等を配設し、キャビネット1内に収納する。電気分解が進行すると原料のHFが減少する。HFの供給方法にはバッチ式と連続式があるが、工業的には後者が主に採用されている。バッチ式とは、電解浴3の重量減少を知り、その減少分だけHFを補給する方法である。一方、連続式とは一般に陰極室7に付設された図示しない液面プローブによって電解浴3のHF温度の減少により生じる液面低下を検知し、HF供給ラインに付設された図示しない電磁弁(圧力変動による陰極室7の液面変動を検知しない電磁弁)が開かれ、HFが上蓋11から自動的に供給される。これによって、電解浴3の液面が徐々に上昇し、前述の図示しない液面プローブに接触した時に信号を発し、該電磁弁が自動的に閉じる動作を繰り返す方法である。なお、陰極室7に設けられた図示しない液面プローブは、陰極室7内に設置されている液面プローブ9と電氣的に独立して

【0044】ヒーター12によって、電解槽2内を90℃前後に加熱することで、KF・2HF浴が溶融し、電解可能となる。電解によって、陽極室5及び陰極室7側には生成されるフッ素ガス及び水素ガスが充満し、圧力維持手段50によって導入されるガスによって、押し出されるようにしてガス発生口16、14から放出され

る。陽極室5から放出されてくるフッ素ガスは、ブランク塔23、吸収塔24と、フィルター塔25を通過してパーティクルが除去された高純度なフッ素ガスとして加圧または減圧系に供給される。

【0045】この時、レベルプローブ8、9によって、陽極室5及び陰極室7内の電解浴3の液面レベルが検知されており、液面レベルに異常が発生した場合には、前述したように、電磁弁51、52、53、54、55、56、57、58が適宜開閉して、電解槽2内の液面レベルを常に一定範囲内になるように制御されている。このため、安定した電解が続けられ、高純度のフッ素ガスを安定して供給することが可能となる。

【0046】次に、本発明に係るフッ素発生装置の他の実施形態例について図7、図8を参照しつつ以下に説明する。なお、図1乃至図6と同一部品は、同一符号を付して詳細な説明は割愛する。

【0047】本実施形態例に係るフッ素発生装置に用いられる電解槽72は、フッ素ガスに対して耐食性を有し、電解中の70～90℃という温度にも十分耐えうる耐熱性を有するポリテトラフルオロエチレン樹脂等のフッ素系樹脂から角筒状に形成され、少なくとも側面の一面をテトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、トリメチルペンテン樹脂等のいずれかで形成されている。電解槽72は、フッ素系樹脂からなるブロック体から、くり抜き加工等により図7に示すような取っ手73及び隔壁76を有し、電解浴3を収容できる電解槽72の形状に加工され、一体的に図7に示すような形状に形成されている。そして、少なくとも側面の一面が開口した形状であることが好ましい。この開口部に、テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体またはトリメチルペンテン等の透明の樹脂からなる板75を、この開口部に設けられた複数のネジ穴74に螺合することで、電解槽72を密閉することができ、電解槽72内面を目視することが可能となる。この際、密着性を向上させるためには、フッ素系樹脂のシール材を電解槽72本体と板75との間に挟み込むことが好ましい。また、テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体またはトリメチルペンテン等の透明の樹脂からなる板75と同じ寸法のステンレス鋼等の金属枠をあてて、その上から螺合することで、電解槽72の側面にあてられるテトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体またはトリメチルペンテン等の透明の樹脂からなる板75との密着性を向上させることができる。また、このように、側面の一部に開口部を開閉自在とすることで、電極4、6や電解浴3となる混合溶融塩の交換等が容易に行える。

【0048】電解槽72は、電解槽72と同一樹脂からなる隔壁76によって、陽極室5及び陰極室7とに分離され、それぞれにNiからなる電極が陽極4及び陰極6

として配置されている。電解槽72の上面は、陽極室5及び陰極室7内を加圧する圧力維持手段50からのパー  
ジガス出入口15、17と、陽極室5から発生するフッ  
素ガスの発生口16と、陰極室7から発生する水素ガス  
の発生口14とが設けられている。また、電解槽72  
は、電解槽72内を加熱する温度調整手段が設けられて  
いる。温度調整手段は、電解槽72本体の周囲に密着し  
て設けられているヒーター12と、そのヒーター12に  
接続され、一般的なPID制御が可能な温度制御器（図  
示省略）と、陰極室7に設けられている熱電対10と、  
から構成され、電解槽72内の温度制御をしている。また、  
ヒーター12の周りには断熱材77が設けられている。なお、ヒーター12は、リボンタイプのものや、ニ  
クロム線等その形態は特に限定されないが、例えば、図  
8に示されるような形状の箱型に形成したヒーターが好  
ましい。これによって、電解槽72を収納することができ  
、電解槽72内の温度制御を正確に行える。

【0049】本実施形態例に係るフッ素ガス発生装置では、陽極4及び陰極6には、Niが用いられている。陽  
極4にNiを用いることで、炭素とフッ素ガスとの反応  
により生ずるCF<sub>4</sub>の混入がなくなり、高純度のフッ素  
ガスを生成することができる。また、炭素電極特有の分  
極現象である陽極効果の発生も防ぐことができる。さら  
に、陰極6にもNiを用いると、Ni表面に生成した水  
素化物や酸化物により表面エネルギーが鉄陰極に比べて  
減少し、発生する水素ガスの気泡が大きくなり、フッ素  
ガスとの混合を防止できる。さらに、陽極4及び陰極6  
の電極形状を例えば、穿孔、エキスパンデッドメタルの  
ように形成することにより、フッ素ガスと水素ガスの混  
合を一層抑制することができる。これによって、陽極と  
陰極間の距離を近づけることが可能となり、電解槽を小  
型化することが可能となる。

【0050】本実施形態例に係るフッ素ガス発生装置  
は、まず、フッ素系樹脂からなるブロックから、くり抜  
き加工することにより、図7に示すような取っ手73を  
有し、側面の一面を開口し、その略中央に電解槽72の  
内部を2分割できるような隔壁76を有した電解槽72  
の形状に加工する。その上面部に、ガス発生口14、1  
6及びパージガス出入口15、17を設けるとともに、  
Ni製の陽極4及び陰極6を取り付ける。また、各室  
5、7には、液面レベルを検知する長短一対のレベルプ  
ローブ8、9を取り付ける。そして、粉体状のKF・H  
Fを充填する。次に、開口部の側面に複数のネジ穴74  
を形成し、その上に、シール材を挟み込んで、テトラフ  
ルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル  
共重合体、トリメチルペンテン等の透明の樹脂からなる  
板75を螺合する。さらに、陰極室7には、電解浴3の  
温度管理用の熱電対10を取り付ける。その後、所定量  
の無水フッ化水素をバブリングすることにより電解浴3  
が調製される。そして、ヒーター12や断熱材77、圧

力維持手段50等のガスライン等を配設し、キャビネット  
内に収納する。

【0051】そして、前述したように、ヒーター12に  
よって、電解槽72内を90℃前後に加熱することで、  
KF・2HF系混合塩が溶融し、電解可能となる。電解  
によって、陽極室5及び陰極室7側には生成されるフッ  
素ガス及び水素ガスが充満し、圧力維持手段50により  
導入されるガスによって、押し出されるようにしてガス  
発生口16、14から放出される。陽極室5から放出さ  
れてくるフッ素ガスは、ブランク塔23、吸収塔24  
と、フィルター塔25を通過してパーティクルが除去さ  
れた高純度なフッ素ガスとして供給される。

【0052】この時、レベルプローブ8、9によって、  
陽極室5及び陰極室7内の電解浴3の液面レベルが検知  
されており、液面レベルに異常が発生した場合には、前  
述したように、電磁弁51、52、53、54、55、  
56、57、58は適宜開閉して、電解槽72内の液面  
レベルを常に一定になるように制御されている。このた  
め、安定した電解が続けられ、高純度のフッ素ガスを安  
定して供給することが可能となる。

【0053】ここで、電解浴3は長時間電解を行って  
いくと、電解時に発生するスラッジであるフッ化ニッケル  
(NiF<sub>2</sub>)のために懸濁してくるが、それは電解槽7  
2の透明な板75から目視することができる。NiF<sub>2</sub>  
が蓄積してくると、電解浴3の抵抗が増大し電解を継続  
することが困難となる。その時は、電解浴3の交換を行  
う。また、Ni電極の消耗が著しいときは電極の交換を  
行う。

【0054】以上のようにして発生した高純度のフッ素  
ガスは、図7に示すように、図1と同様に下流側に設け  
られる加圧ライン40若しくは減圧ライン31によっ  
て、所定の圧力に調整されて、バッファタンク35等に  
貯蔵される。このため、必要な時に随時、必要な量だけ  
供給口38、49からそれぞれ供給することが可能とな  
り、半導体工場等にオンサイトで設置することが可能と  
なる。これによって、半導体製品等のクリーニングに容  
易に用いることができる。また、本発明に係るフッ素ガ  
ス発生装置は、小型で、オンサイトで使用することが可  
能であるため、設置場所等に限定されることがないた  
め、半導体製造工程で使用される以外にも、各種材料の  
表面処理等に使用することが可能である。例えば、紙や  
布等の表面を改質し、撥水性や親水性を付与する用途へ  
の適用が可能となる。

【0055】

【発明の効果】本発明は以上のように構成されており、  
陽極室及び陰極室内が常に一定の圧力に維持されている  
ため、高純度のフッ素ガスを安定して発生させることが  
できる。また、電解中における電解槽内の電解浴の液面  
高さを常に一定範囲内に保つことが可能であるため、電  
解槽からの電解浴の液漏れを防止することができる。ま



た、電解槽を確実に密閉することが可能であるため、生成するフッ素ガスのガス漏れも防止することができ、例えば、電解槽内を大気圧よりも0.1MPa高い圧力下のヘリウムガス雰囲気とした場合であっても、ヘリウムガスの漏れがないものにできる。さらに、電解槽の構成部品としてCF<sub>4</sub>等が発生しないような材質を選択し、電解槽を密閉構造とし、さらに雰囲気制御する手段を設けたので、高純度のフッ素ガスを得ることができる。このため、従来のように危険なフッ素ガスのガスボンベを貯蔵する必要がなくなる。また、貯蔵ボンベの腐食や貯蔵しているフッ素ガス純度の低下を気にする必要がなくなる。さらに、高純度フッ素ガスの貯蔵手段を装置内に設けたので、必要なときに必要な量だけを取り出すことができる。すなわちオンサイトでのフッ素ガス発生装置となる。また、フッ素ガスに他のガス、例えば、希ガスを混合する手段を設けたので所望する混合比の希ガスとフッ素ガスとの混合ガスを得ることができ、エキシマレーザ発振用線源等半導体製造分野で利用することが可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のフッ素ガス発生装置の模式図である。

【図2】本発明に係るフッ素ガス発生装置の実施形態例の一例における電解槽に配設される圧力維持手段の動作と、電解槽内の電解浴の液面高さとの関係を説明するための図である。

【図3】電解浴の液面3Aが低下、3Bが上昇し、これらの異常をレベルプローブ8または9で検知し、電磁弁51、52、53、54が閉じたことを示す図である。

【図4】図3の状態に続いて液面異常を解消するために、陽極室のガスを放出する電磁弁57と、陰極室にガスを導入する電磁弁56が開いていることを示す図である。

【図5】液面3Aが上昇し、3Bが低下し、これらの異常をレベルプローブ8または9で検知し、電磁弁51、52、53、54が閉じたことを示す図である。

【図6】図5の状態に続いて、液面異常を解消するために、陽極にガスを導入する電磁弁55と、陰極室のガスを放出する電磁弁58が開いていることを示す図である。

【図7】本発明のフッ素ガス発生装置の他の実施形態例を示す模式図である。

【図8】図7に示す実施形態の一例に係るフッ素ガス発生装置に使用されるヒーター形状の一例を示す斜視図である。

【図9】従来使用していたフッ素ガス発生装置の模式図である。

#### 【符号の説明】

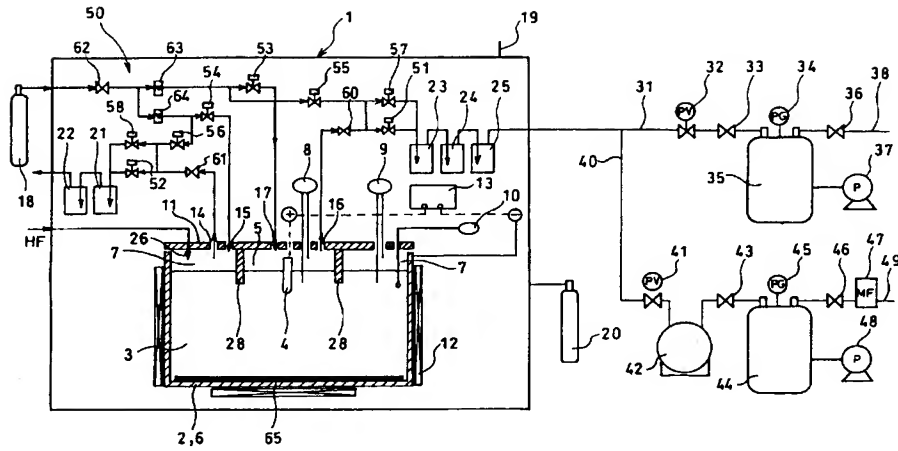
- 1 キャビネット
- 2 電解槽
- 3 電解浴

- 3 A 陽極室内の液面
- 3 B 陰極室内の液面
- 4 陽極
- 5 陽極室
- 6 陰極
- 7 陰極室
- 8、9 レベルプローブ
- 10 温度検出手段
- 11 上蓋
- 12 ヒーター
- 13 電源
- 14 水素ガス発生口
- 15、17 パージガス出入口
- 16 フッ素ガス発生口
- 18 加圧ボンベ
- 19 排気口
- 20 雰囲気制御用ボンベ
- 21、23 ブランク塔
- 22、24 吸収塔
- 25 フィルター塔
- 26 HF導入口
- 28 隔壁
- 31 減圧ライン
- 32、41 圧力調整弁
- 33、36、43、46 弁
- 34、45 圧力計
- 35、44 バッファタンク
- 37、48 真空ポンプ
- 38、49 出口
- 40 加圧ライン
- 42 加圧器
- 47 マスフロー
- 50 圧力維持手段
- 51、52、53、54、55、56、57、58 電磁弁
- 60、61、62 手動バルブ
- 63、64 流量計
- 65 底板
- 72 電解槽
- 73 取っ手
- 74 ネジ穴
- 75 板
- 76 隔壁
- 77 断熱材
- 201 電解槽本体
- 202 電解浴
- 203 陽極
- 204 陰極
- 207 水素ガス排出口
- 208 フッ素ガス排出口

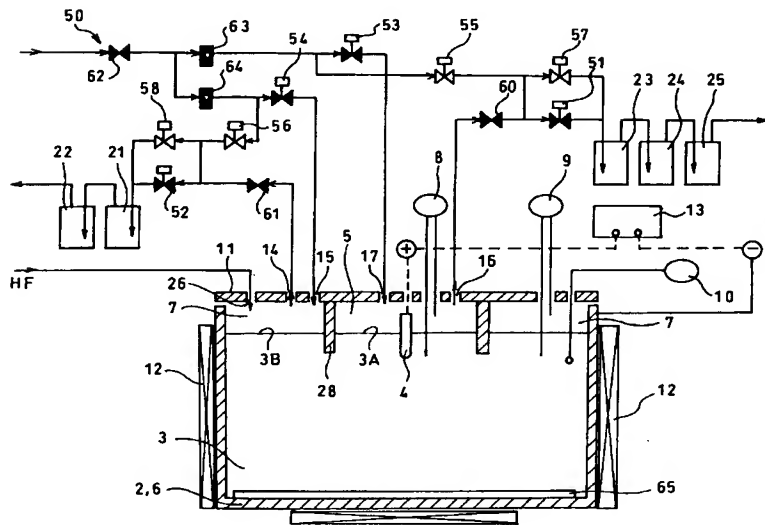
209 スカート  
210 陽極室

211 陰極室  
212 底板

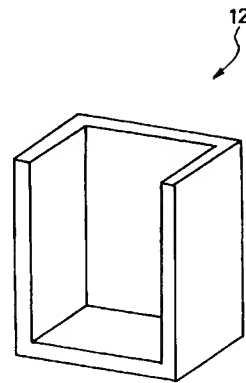
【図1】



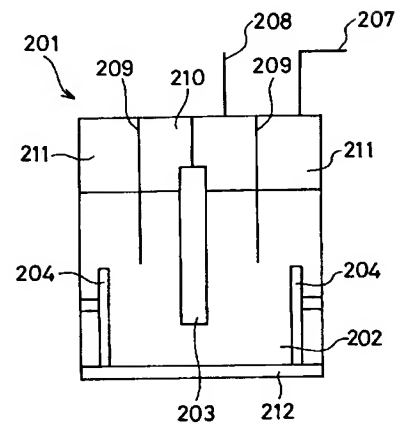
【図2】



【図8】

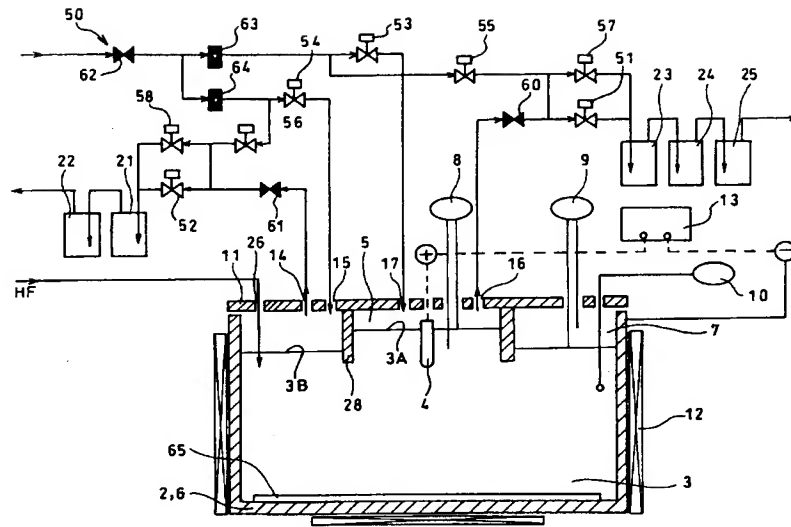


【図9】

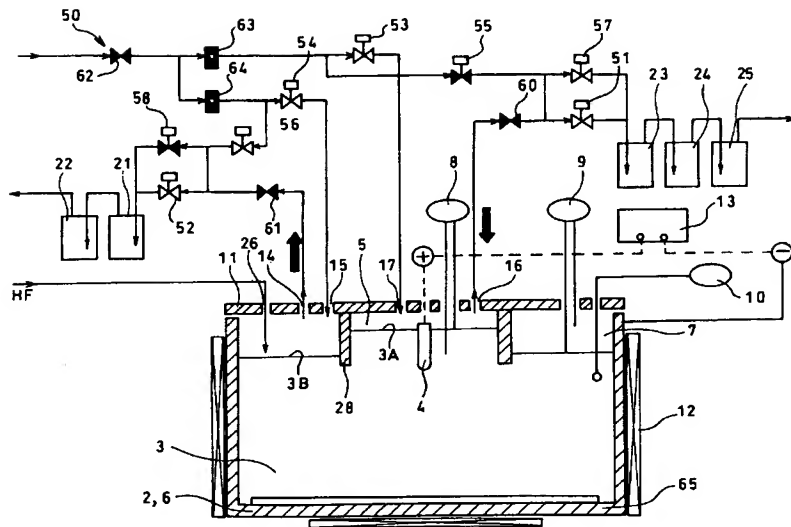




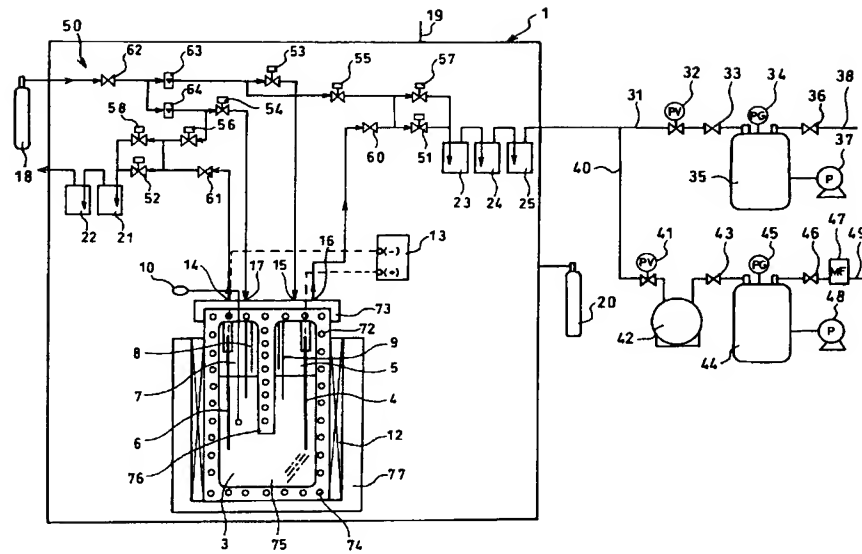
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 竹林 仁  
香川県三豊郡大野原町中姫2181-2 東洋  
炭素株式会社内

(72)発明者 多田 良臣  
香川県三豊郡大野原町中姫2181-2 東洋  
炭素株式会社内

Fターム(参考) 4G068 DA04 DB23 DC01 DD11 DD15  
4K011 AA17 DA09  
4K021 AA04 CA01 CA13 DA03 DA05  
DA09 DA10 DA13 DC15